

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-175007

(43)Date of publication of application : 02.07.1999

---

(51)Int.Cl.

G09F 13/16

G09F 3/02

G09F 13/20

// G02B 5/12B

---

(21)Application number : 09-321273 (71)Applicant : MINNESOTA MINING &  
MFG CO <3M>

(22)Date of filing : 21.11.1997 (72)Inventor : ARAKI YOSHINORI  
ABE HIDETOSHI

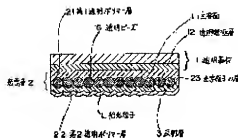
---

(54) SELF-LUMINOUS RETROREFLECTION SHEET CAPABLE AND  
MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a self-luminous retroreflection sheet which has sufficient retroreflectivity and is increased in its own light emission luminance so that it can be viewed sufficiently at the night even if no retroreflection is obtained in the absence of lighting from an external light source.

SOLUTION: This sheet consists of a transparent base material 1 which has at least one main surface 11, an optical layer 2 in close contact with the main surface 11, and a reflection layer 3 in close contact with the optical layer 2.



The optical layer 2 consists of a 1st transparent polymer layer 21 in close contact with the main surface 11 of the transparent base material 1, an optical particle layer 23 containing transparent beads of 1.4 to 4.0 in refractive index embedded in the 1st transparent polymer layer 21 while partially exposed, and a 2nd polymer layer 22 while covers the exposed part of the optical particle layer 23 and is in close contact with the reflection layer 3. The reflection layer 3 is arranged roughly along the focus curved surface of the transparent beads and the optical particles further contain light emitting particles which emit light by absorbing external energy.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

特開平11-175007

(43) 公開日 平成11年(1998) 7月2日

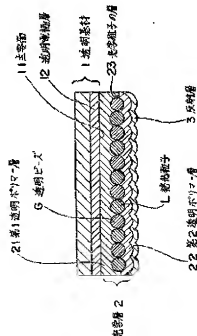
(51) Int. Cl. <sup>4</sup> G 0 9 F 13/16 3/02 13/20 # G 0 2 B 5/128	識別記号	P I G 0 9 F 13/16 3/02 13/20 G 0 2 B 5/128	F W D
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)			
(21) 出願番号	(71) 出願人 590000422 ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000, セント ポール, スリーエム センター		
(22) 出願日 平成 9 年(1997) 11月21日	(72) 発明者 荒木 好則 山形県東根市大字若木5500番地 山形スリーエム株式会社内		
	(72) 発明者 阿部 秀俊 山形県東根市大字若木5500番地 山形スリーエム株式会社内		
	(74) 代理人 弁理士 青山 隆 (外 1 名)		

## (54) 【発明の名称】 自発光可能な再帰性反射シートおよびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 十分な再帰反射性を有し、かつ外部光源からの照明がなく再帰性反射が生じない場合でも、夜間の視認性が十分である様に自らの発光強度が高められた自発光可能な再帰性反射シートを提供する。

【解決手段】 少なくとも1つの主要面(11)を有する透明基材(1)と、その主要面(11)に密着した光学層(2)と、光学層(2)に密着した反射層(3)とを含んでなり、光学層(2)は、透明基材(1)の主要面(11)に密着した第1透明ポリマー層(21)と、第1透明ポリマー層(21)に部分的に露出した状態で埋設された屈折率1.4〜4.0の透明ビーズを含む光学粒子層(23)と、光学粒子層(23)の露出部分を被覆しかつ反射層(3)と密着した第2透明ポリマー層(22)とからなり、反射層(3)が透明ビーズの焦点曲面に大略沿って配置され、光学粒子が、外部エネルギーを吸収して発光する複数の発光粒子を更に含有する自発光可能な再帰性反射シート。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 少なくとも1つの主表面(11)

を有する透明基材(1)と、

(b) 透明基材(1)の少なくとも1つの主表面(11)

に密着した光学層(2)と、

(c) 光学層(2)に密着した反射層(3)とを含んでなり、上記光学層(2)は、

(I) 透明基材(1)の少なくとも1つの主表面(11)

に密着した第1透明ポリマー層(21)と、

(II) 第1透明ポリマー層(21)に部分的に露出した状態で埋設された、1.4~4.0の範囲の屈折率を有する複数の透明ビーズ(G)を含有する光学粒子の層(23)と、

(III) 光学粒子の層(23)の上記露出部分を被覆し、かつ反射層(3)と密着した第2透明ポリマー層(22)とからなり、

上記反射層(3)が上記透明ビーズ(G)の焦点曲面に大略沿って配置された、再帰性反射シートにおいて、上記光学粒子が、さらに、外部からのエネルギーを吸収して発光する複数の発光粒子(L)を含有し、透明ビーズ(G)と発光粒子(L)との容積比(G:L)が、10:90~90:10の範囲にあることを特徴とする自発光可能な再帰性反射シート。

【請求項2】 前記透明基材が透明電極層(12)を有し、その透明電極層の表面が前記少なくとも1つの主表面を形成し、前記第1および第2透明ポリマー層がともに当該透明電極層と密着した導電性材料を含んでなる導電性反射層であり、かつ前記発光粒子が蛍光体粒子であり、上記透明電極層と上記導電性反射層とを連通して前記光学層に印加される電気エネルギーを吸収して発光することを特徴とする請求項1に記載の自発光可能な再帰性反射シート。

【請求項3】 請求項1の自発光可能な再帰性反射シートの製造方法であって、

A: 透明基材(1)の少なくとも1つの主表面(11)の上に、第1透明ポリマーを含有する塗料を塗布し、その塗料が固化する前に、上記透明ビーズ(G)と上記発光粒子(L)とを含有する光学粒子を層状に敷布し、その光学粒子の層を塗料中に部分的に埋設させ、その後その塗料を固化して、第1透明ポリマー層(21)と、そのポリマー層(21)に部分的に露出した状態で埋設された光学粒子の層(23)とを形成し、

B: 光学粒子の層(23)の露出部分を被覆する様に第2透明ポリマーを含有する塗料を塗布し、その塗料を固化して、光学粒子の層(23)と密着し、上記透明ビーズ(G)の焦点曲面に大略沿って配置された表面を有する第2ポリマー層(22)を形成し、

C: 第2ポリマー層(22)の上記表面に沿って反射層(3)を積層する、ステップを含んでなる製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、いわゆる封入レンズ型再帰性反射シートの改良に關し、再帰反射性に加えて、自発光性能も併せて持つ再帰性反射シートに関する。

【0002】

【従来の技術】封入型再帰性反射シートは、たとえば、透明ポリマー層中に封入された複数の透明ビーズからなる層と、そのポリマー層の光入射面側に配置された透明基材と、上記透明ビーズの焦点面に沿って配置された円弧状の反射層とからなる構造を有する。透明ビーズの層は、通常、実質的に無層状に形成される。このような再帰性反射シートは、道路標識、広告看板、ガードレール、大型車両の後部反射板、洋傘等の物品の表面に貼り付け、主にそれら物品の夜間の視認性を高める目的で広く使用されている。

【0003】この様な封入型再帰性反射シートは、たとえば、次の様に製造される。まず、透明基材の上に、第1透明ポリマーを含有する塗料を塗布し、その塗料が固化する前に、透明ビーズを層状に敷布し、そのビーズを塗料中に部分的に埋設させ、その後その塗料を固化して、第1透明ポリマー層に部分的に露出した状態で埋設された透明ビーズ層を形成する。続いて、透明ビーズ層の露出部分を被覆する様に第2透明ポリマーを含有する塗料を塗布し、その塗料を固化して、透明ビーズの焦点曲面に大略沿って配置された表面を有する第2ポリマー層を形成する。最後に、第2ポリマー層の上記表面に沿って反射層を積層して、再帰性反射シートを完成させる。この様な封入型再帰性反射シートの製造工程は比較的簡便であり、製造コストを安くすることが容易である。

【0004】しかしながら、この様な封入型再帰性反射シートは、外部から照射された光を反射して初めて観察者によって確認されるので、自動車のヘッドライト等の照らされた光源または照明源が存在しない環境、例えば、近くに街灯がない道路脇などでは、夜間の視認性の向上にも自ずと限界があった。すなわち、このような環境では、標識、看板等の表示体に適用し、歩行者に情報を知らせる効果は不十分であった。

【0005】そこで、再帰性反射シートを有する上記問題を解決するために、反射シートとエレクトロルミネセンス(EL)素子とを組み合わせた構成が、いくつかの特許および特許出願、たとえば、特表平8-502131号公報(米国特許第5,315,491号及び米国特許第5,300,783号に对应)、国際公開WO92/14173号(米国特許第5,243,457号及び米国特許第5,237,448号に对应)等に提案されている。これらの特許公報には、透明ビーズを用いないキューブコーナプリズム型再帰性反射シート、EL素子または/および蓄光性顔料層とからなる面状発光体とを組

み合わせた、比較的薄型の自発光可能な反射シートが明示されている。また、蓄光性顔料を含有する面状発光体を、プリズム型再帰性反射材の背面に配置した再帰性反射シートも知られており、たとえば、米国特許第4,159,911号、特開平7-218708号等の公報に開示されている。

【0006】これらの再帰性反射シートは、再帰性反射シートへの外部からの照明がほとんどない状態で、歩行者等の外部光源を待たない観察者が観察する場合の輝度（自発光輝度）を高め、夜間の視認性を高めることができる。しかしながら、その反面、これらの再帰性反射シートは、プリズム型再帰性反射材と、面状発光体とを別々に作製し、それらを積層して製造されるので、製造工程が比較的複雑であり、必然的に製造コストが高くなるおそれがある。

【0007】一方、ガラスビーズを含む再帰性反射層と、蓄光性顔料を含む光学層とが上下関係を持って配置された、自発光可能な再帰性反射シートが、特開平5-173008号公報、特開平6-160615号公報、特開平7-218708号公報、特開平8-129351号公報等に開示されている。これらの再帰性反射シートでは、たとえば、再帰性反射層の表面を部分的に被覆する様に光学層が配置され、光学層で被覆されていない部分が再帰反射を有する。しかしながら、再帰性反射層と光学層とを別々に形成するので、製造工程を簡単にすることは比較的困難であり、また、再帰性反射に寄与しない再帰性反射層部分が存在することになり、製造コストを安くすることは容易ではない。

【0008】更に、ガラスビーズと蓄光性顔料とを含有する分散液から形成された光学層と、その背面側かつ上記ガラスビーズの焦点位置に配置された反射層とを含んでなる、自発光可能な反射シートが、特開昭60-205691号公報等に開示されている。この様な反射シートでは、製造工程を簡単にすることができ、製造コストを安くすることが容易である。しかしながら、分散液塗布型の反射シートは、次の様な問題点を有する。すなわち、上記光学層は、分散液の塗布、乾燥によって形成されるので、ビーズの表面のはほとんどが顔料で被覆され、再帰反射性が低下する傾向がある。したがって、再帰反射性を高めるには可能な限り蓄光性顔料の量を低減する必要があるが、そうすると、自発光輝度が著しく低下する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】前述の様に、再帰性反射シートへの外部からの照明がほとんどない状態で、歩行者等の外部光源を待たない観察者が観察する場合の輝度、すなわち自発光輝度を高めることは、遅延線積、看板等の表示体としての再帰性反射シートの用途においては重要な課題の一つである。しかしながら、上記従来の反射シートでは、十分な再帰反射性を有しつつ自発光輝

度を高め、しかも、製造工程を簡単にし、製造コストを安くすることが困難であった。そこで、本発明の目的は、十分な再帰反射性（反射輝度）を有し、かつ外部光源からの照明がなく再帰性反射が生じない場合でも、夜間の視認性が十分である様に自らの発光輝度を高められ、しかも、製造工程が比較的簡単であり、製造コストを安くすることが容易である、自発光可能な再帰性反射シートを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、(a)少なくとも1つの主側面(11)を有する透明基材(1)と、(b)透明基材(1)の少なくとも1つの主側面(11)に密着した光学層(2)と、(c)光学層(2)に密着した反射層(3)とを含んでなり、上記光学層(2)は、(1)透明基材(1)の少なくとも1つの主側面(11)に密着した第1透明ポリマー層(21)と、(II)第1透明ポリマー層(21)に部分的に露出した状態で被覆された、1.4〜4.0の範囲の屈折率を有する複数の透明ビーズ(G)を含有する光学粒子の層(23)と、(III)光学粒子の層(23)の上記露出部分を被覆し、かつ反射層(3)と密着した第2透明ポリマー層(22)とからなり、上記反射層(3)が上記透明ビーズ(G)の焦点曲面に大略沿って配置された、再帰性反射シートにおいて、上記光学粒子が、さらに、外部からのエネルギーを吸収して発光する複数の発光粒子(L)を含有し、透明ビーズ(G)と発光粒子(L)との容積比(G:L)が、10:90〜90:10の範囲にあることを特徴とする自発光可能な再帰性反射シートを提供する。

【0011】さらに、本発明は、本発明の自発光可能な再帰性反射シートの製造方法であって、

A: 透明基材(1)の少なくとも1つの主側面(11)の上に、第1透明ポリマーを含有する塗料を塗布し、その塗料が固化する前に、上記透明ビーズ(G)と上記発光粒子(L)とを含有する光学粒子を層状に散布し、その光学粒子の層を塗料中に部分的に埋設させ、その後その塗料を固化して、第1透明ポリマー層(21)と、そのポリマー層(21)に部分的に露出した状態で被覆された光学粒子の層(23)とを形成し、

B: 光学粒子の層(23)の露出部分を被覆する様に第2透明ポリマーを含有する塗料を塗布し、その塗料を固化して、光学粒子の層(23)と密着し、上記透明ビーズ(G)の焦点曲面に大略沿って配置された表面を有する第2ポリマー層(22)を形成し、

C: 第2ポリマー層(22)の上記表面に沿って反射層(3)を積層する、ステップを含んでなる製造方法を提供する。

【0012】本発明の再帰性反射シートでは、光学層が上記の様な構成を有するので、夜間の視認性を十分確保できる様に、再帰性反射輝度と自発光輝度とを十分に高

めることが可能である。このような作用は、光学粒子が層状に、好適には単層状に配置された場合、特に顕著である。これは、再帰性反射に寄与する透明ビーズは、光学粒子層の最表面に位置し、発光粒子により被覆されることがない状態にできるからである。層状の光学粒子層は、詳細は後述するが、複数の光学粒子を、それらに固着する透明ポリマー層の表面に散布することにより容易に形成できる。

【0013】第1および第2の透明ポリマー層は、光学粒子層を固定的に扶持し、光学層内に光学粒子を「封入」するための層である。これらの層は、発光粒子が発する光と、透明ビーズおよび反射層からなる再帰性反射要素による反射光とを十分に透過させるために、高い透明性を有するものが好適である。このような観点から、これらのポリマー層の光透過率は、通常70%以上、好適には80%以上、特に好適には90%以上である。同じ理由から、透明基材の光透過率は、通常70%以上、好適には80%以上、特に好適には90%以上である。なお、本明細書において、「光透過率」は、日本分光（株）社製の紫外／可視分光光度計「型番：U best V-560」を使用し、550nmの光を用いて測定した光線透過率を意味する。

【0014】本発明の再帰性反射シートは、透明ビーズ層を、透明ビーズと、外部からのエネルギーを吸収して発光する複数の発光粒子とを含有する光学粒子の層に置き換える以外は、前述の封入型再帰性反射シートの製造方法と実質的に同一の製造工程によって製造可能である。したがって、製造工程を比較的簡単にし、製造コストを安くすることが容易である。

【0015】再帰性反射シートに含まれる各層が互いに密着することは、反射強度および自発光強度を高める様に作用する。また、再帰性反射シートに、道路標識等の用途において要求されるレベルの高耐久性能も付与することができる。

【0016】透明ビーズ（G）と発光粒子（L）との容積比G:Lが、10:90〜90:10の範囲である。反射強度と自発光強度とが、夜間の視認性を高めるのに十分なレベルに達する。透明ビーズと発光粒子のいずれかの含有量が10容積%未満であると、夜間の視認性が低下する。これらの含有割合は、再帰性反射と自発光のどちらを重視するかによって、上記範囲において適宜決定できる。しかしながら、道路標識等の屋外に配置される表示体に適用される場合、上記容積比は、好適には20:80〜80:20、特に好適には30:70〜70:30の範囲である。

【0017】発光粒子は、外部からのエネルギーを吸収して発光する材料からなるものであれば、いずれでも利用できる。たとえば、外部から得た光エネルギーを蓄積し、発光する蓄光性顔料や、電気エネルギーを供給されて発光する蛍光体粒子が使用できる。

【0018】発光粒子として蛍光体発光粒子を用いる。本発明により、エレクトロルミネッセンス（EL）発光が可能な再帰性反射シートを提供することができ、すなわち、透明基材が透明電極層を有し、その透明電極層の表面に光学層が密着し、その光学層の第1および第2透明ポリマー層がともに高導電率ポリマーを含んでおり、反射層は、導電性材料を含んでなる導電性反射層である、再帰性反射シートであり、かつ、発光粒子が蛍光体粒子である。この場合、透明電極層と導電性反射層とを通じて光学層に印刷された低電気エネルギーを吸収して発光粒子が発光する。EL発光は、発光発光に比べて高い発光強度を実現できるので、夜間の視認性をいっそう高めることができる。しかも、従来のEL自発光型再帰性反射シートとは異なり、EL素子と再帰性反射シートとを別々に形成し、それらを積層する方法に代わらず、封入レンズ型再帰性反射シートと実質的に同じ方法で製造できる。

【0019】また、上記A〜Cのステップを含んでなる本発明の製造方法は、それにより製造された再帰性反射シートの反射輝度および自発光強度を、夜間の視認性が十分である様に高め、しかも、製造工程を簡単にし、製造コストを安くすることが可能である。

【0020】

【発明の実施の形態】再帰性反射シート

本発明の再帰性反射シートの好適な形態を、図1を参照して説明する。図1の再帰性反射シートは、透明基材（1）と、透明基材（1）の少なくとも1つの主要面（11）に密着した光学層（2）と、光学層（2）に密着した反射層（3）とから構成される。図示の再帰性反射シートはEL自発光型であるので、透明基材（1）は、と光学層（2）側に、透明電極層（12）を有しており、反射層（3）は、導電性反射層である。

【0021】光学粒子の層（23）は、第1透明ポリマー層（21）に部分的に露出した状態であって、1.4〜4.0の範囲の屈折率を有する複数の透明ビーズ（G）と発光粒子（L）とからなる単層状の層であり、光学粒子層（23）の露出部分は、第2透明ポリマー層（22）によって被覆されている。第2透明ポリマー層（22）は、光学粒子層（23）と密着し、かつ透明ビーズ（G）の焦点曲面に大略沿った形状の表面を有する様に形成されている。第2ポリマー層（22）が焦点曲面に大略沿った形状の表面に形成される方法は、従来の封入レンズ型再帰性反射シートにおける方法と同じである。導電性反射層（3）は、第2ポリマー層の焦点曲面に沿った形状の表面上に形成される。また、発光粒子が蛍光体粒子ではない場合（たとえば、蓄光性顔料などの場合）、反射層（3）は、従来の再帰性反射シートで用いられ得る反射性材料を用いて形成できる。

【0022】透明ビーズの屈折率が1.4未満である場

合、反射層(3)とビーズとの間の距離(焦点距離)を比較的大きくする必要があるので、それに応じて第2ポリマー層の厚みを大きくする必要がある。そうすると、シート全体の厚みが大きくなり、取り扱いや製造が困難になるばかりか、第2ポリマー層による光の吸収が無視できなくなる場合があり、反射率が低下するおそれがある。また、E1発光型の場合、導電性反射層と透明電極層との距離が大きくなるので、発光率が低下し、発光強度も低下するおそれがある。一方、本発明では、屈折率が4.0を超える透明ビーズも使用できるが、屈折率が4.0を超える場合、透明性の高いビーズの製造が困難になり、反射率を高めることができないおそれがある。このような観点から、屈折率の好適な範囲は、1.5〜3.0の範囲である。また、上記範囲であれば、異なる屈折率を有する複数の透明ビーズを混合して用い、広観角特性を有する再帰性反射シートをつくることもできる。

【01023】透明ビーズの粒子径は、通常15〜200  $\mu\text{m}$ 、好適には30〜100  $\mu\text{m}$ の範囲である。粒子径が小さすぎると反射率が低下するおそれがあり、反対に大きすぎると第2ポリマー層の厚みを大きくする必要があり、上記と同様の不都合が生じるおそれがある。なお、発光粒子の粒子径は、透明ビーズのそれと略同一であるのが好適である。透明ビーズとしては、従来の再帰性反射シートに用いられ得るものが使用でき、たとえば、ガラスビーズ、セラミックビーズ、ガラスセラミックビーズ等の無機質ビーズが挙げられる。

【01024】また、再帰性反射シートを標識板やガードレール等の設置場所に固定的に配置する場合、反射層(3)の背面(第2ポリマー層と接しない自由面)に密着した、接着剤層(図示せず)を配置するのが好ましい。接着剤としては、熱融型接着剤、感圧型接着剤、硬化型接着剤、重合型接着剤、溶剤揮発型接着剤が使用できる。

【01025】再帰性反射性シートを、道路標識や広告等の表示体用途に用いる場合、透明基材の表面に着色層または印刷層を設けることもできる。着色層または印刷層は、透明性の高いアクリル系インク、塩化ビニール系インクを含む染料を用い、スクリーン印刷、静電プリント、インクジェットプリント等の通常の印刷手段で設けることができる。着色層または印刷層を有する光透過性のフィルムを、透明基材の表面に貼り付けても良い。また、上記染料が蛍光染料や蛍光顔料を含む場合、薄暗時の視認性を向上させることもできる。

#### 【01026】透明基材

通常、透明基材は、光透過率が70%以上、好適には80%以上、特に好適には90%以上の樹脂からなる。樹脂としては、たとえば、アクリル樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、アクリル系/ポリフッ化ビニリデンのポリマーブレンド樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、塩

化ビニル系樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフッ化ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等が例示できる。

【01027】本発明の効果を損なわない限り、上記樹脂に、紫外線吸収剤、吸湿剤、着色剤(蛍光染料を含む)、燐光物質、熱安定剤、充填剤等の添加剤を含有させることもできる。たとえば、透明基材に、光半導体の発光色と補色の関係にある色に発色する蛍光染料を含有させ、白色発光させることもできる。

透明基材の厚みは、通常10〜1000  $\mu\text{m}$ の範囲である。また、本発明の効果を損なわない限り、2以上の樹脂層を含む多層フィルムからなる基材を用いることができる。

【01028】第1ポリマー層および第2ポリマー層を形成する材料としては、透明性の高いポリマーが好適である。たとえば、アクリル樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、アクリル系/ポリフッ化ビニリデンのポリマーブレンド樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、塩化ビニル系樹脂、ポリイミド、ポリオレフィン系樹脂、エポキシ樹脂等である。第1ポリマー層の厚みは、通常3〜1,000  $\mu\text{m}$ であり、第2ポリマー層の厚みは通常2〜1,000  $\mu\text{m}$ である。なお、第1および第2のポリマー層を、異なる種類のポリマーから形成することもできるし、同種類のポリマーから形成してもよい。

【01029】E1発光型再帰性反射シートの場合、透明な層である。本明細書において、高誘電率ポリマーは、1kHzの交流電圧を印加して測定した誘電率が通常約5以上、好適には7〜25、特に好適には8〜15の範囲のポリマーを意味する。誘電率が低すぎると発光強度が高められないおそれがあり、反対に高すぎると、光学層の寿命が短くなるおそれがある。

【01030】高誘電率ポリマーとしては、たとえば、フッ化ビニリデン系樹脂、シアノ系樹脂等が挙げられる。フッ化ビニリデン系樹脂は、たとえば、フッ化ビニリデン-ホモポリマー、または、フッ化ビニリデンモノマーと、少なくとも1種の他のフッ素系モノマーとの共重合により得られる。他のフッ素系モノマーは、たとえば、四フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、三フッ化エチレン、六フッ化プロピレン等である。シアノ系樹脂は、たとえば、シアノエチルセルロース、シアノエチル化エチレン-ビニルアルコール共重合体等である。

【01031】通常、第1ポリマー層および第2ポリマー層はポリマーだけからなるが、本発明の効果を損なわない範囲で、他の樹脂、充填剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防酸剤、防錆剤、吸湿剤、着色剤、燐光物質等の添加剤を含有させることもできる。たとえば、光学粒子層の発光色が青緑色である場合、ローダミン6G、ローダミンB、ペリレン系染料などの赤色また



は桃色系の蛍光染料を含有させ、白色発光させることもできる。

### 〔0032〕発光粒子

E1型再帰性反射シートの場合、発光粒子として、通常のE1素子の発光層に用いられている蛍光体粒子が使用できる。蛍光体は、たとえば、 $2nS$ 、 $Cd2nS$ 、 $2nS$ 、 $Sa$ 、 $Cd2nS$ 等の蛍光化合物の単体、または蛍光化合物にCu、I、Cl、Al、Mn、NdF、Aq、B等の補助成分を添加した複合体からなる。蛍光体粒子の平均粒子径は、通常 $5 \sim 200 \mu m$ 、好適には $15 \sim 100 \mu m$ の範囲である。また、粒子にされた蛍光体の表面にガラス、セラミックス等の保護膜を有するものを用いてもよい。

〔0033〕蛍光体粒子の代わりは、長時間発光型の蓄光性染料（たとえば、根本特殊化学（株）社製、「N夜光（商品名）」や、紫外線で発光する蛍光体粒子（たとえば、根本特殊化学（株）社製の青色発光蛍光体、「A-180（商品）」）などを使用することもできる。紫外線で発光する発光粒子を用いた場合、ブラックライト等のUVランプで再帰性反射シートの表面に紫外線を照射している時は、鮮やかな色彩をもって道路標識等が視認され、ヘッドライト等の可視光光源が照射された場合、通常の再帰性反射によって視認される。

〔0034〕発光粒子は、2種以上の発光粒子を含んでいてもよい。たとえば、青、青緑、緑、オレンジなどの色の光を発光し、互いに独立するスペクトルを持つ発光体粒子を、少なくとも2種類混合し、白色発光する光学層を形成することができる。また、光学層を2以上の層からなるように、それぞれの層に異なる色に発光する粒子を含ませることもできる。また、発光粒子は透明であっても不透明であってもよい。発光粒子の透明性が十分に高く、かつ、その屈折率が上記透明ビーズにおいて規定された範囲である場合、発光粒子を、透明ビーズ兼発光体粒子として使用し、透明な発光粒子からなる光学層を形成できる。

〔0035〕光学粒子層は、発光体粒子以外の粒子（着色料、ポリマー、無機顔料化合物からなる粒子）を1種または2種以上を含有することができる。たとえば、青緑色の光を発光する発光体粒子と、その光と消色の関係にある桃色着色料（ローダミン6G、ローダミンBなどを含有する粒子等）とを混合し、白色発光する光学層を形成することができる。光学粒子層の厚みは、通常 $5 \sim 50 \mu m$ である。

### 〔0036〕光学層

光学層は、たとえば、次のようにして形成する。まず、透明基材の主要面（または、透明電極層の表面）上に第1ポリマー層形成用の塗料を塗布し、その塗料が乾燥する前に、光学粒子層を通常の粉体コーティング法により光学粒子を散布し、塗布層中に粒子の層を部分的に埋設し、その後その塗料を乾燥する。これにより、第1ポリ

マー層中に部分的に埋設され、かつその層に密着した発光光学粒子層が容易に形成できる。

〔0037〕光学粒子は、粒子の直方向長さ（たとえば、略球状粒子であれば「直径」）の、通常は $1 \sim 99\%$ 、好適には $10 \sim 90\%$ 、特に好適には $20 \sim 80\%$ の部分が、第1ポリマー層中に埋設する様にする。埋設割合が $1\%$ 未満であると、第2ポリマー層の形成段階で粒子層が破壊するおそれがあり、反対に $99\%$ を超える様に埋設しようとする、粒子層が均一に形成できないおそれがある。

〔0038〕第1ポリマー層の塗布厚は、乾燥厚が、上記の範囲になる様に選ばれる。塗料の固形分濃度は、通常 $5 \sim 80$ 重量%の範囲である。塗料に用いられる溶剤は、第1ポリマーを均一に溶解する様に、通常の有機溶媒の中から選択される。塗料の顔料には、ホセキサー、サンドミル、プラネタリーミキサー等の混合、攪拌装置が使用できる。塗料は、バキューター、ロールコーター、ナイフコーター、ダイコーター等の塗布装置を用いて塗布することができる。乾燥条件は、塗料の溶剤の種類、固形分濃度にもよるが、通常、常温（約 $25^\circ C$ ） $\sim 150^\circ C$ 、5秒 $\sim 1$ 時間の範囲で適宜選ばれる。

〔0039〕光学粒子の散布は篩選の方法を用い、塗料を塗布後、通常1分以内に行う。これにより、粒子の埋設を容易にすることができる。この時の塗料の乾燥の程度は、粒子と第1ポリマー層とのぬれ性にもよるが、固形分濃度で表せば通常 $10 \sim 95$ 重量%、好適には $20 \sim 90$ 重量%の範囲である。続いて粒子が部分的に第1ポリマー層中に埋設した状態にした後、乾燥して第1ポリマー層と光学粒子層とを互いに密着させる。最後に、光学粒子層の上に第2ポリマー層を構築し、これら3層が互いに密着した積層構造を形成する。第2ポリマー層も、第1のポリマー層と同様にして、その層を形成する材料を含んでなる塗料を塗布、乾燥して形成できる。

〔0040〕第1および第2ポリマー層の形成は、そのポリマーを含有する材料を、加熱して流動性を有する状態にして光学粒子層と密着させた後、冷却して固化する手法や、放射線硬化材料と高誘電率ポリマーとを含有する塗料を用い、放射線照射による固化を行う方法でも、光学層を形成することができる。

〔0041〕光学粒子の散布は、通常、複数の透明ビーズと発光粒子との混合物を用いて行う。また、本発明の効果を損なわない限り、第1ポリマー層または/および第2ポリマー層が2層以上の積層体であってもよい。なお、上記の様な光学層の形成方法は、従来の封入型再帰性反射シートの製造における、ビーズが封入された樹脂層の形成方法に準ずる。この様な封入型再帰性反射シートの製造方法は、たとえば、米国特許第2,407,680号等に開示されている。

### 〔0042〕E1発光型再帰性反射シート

E1発光型再帰性反射シートの場合、透明基材の一部と

して第1ポリマー層側に透明電極層を配置し、反射層として導電性反射層を用いる。透明電極層は、たとえば、透明基材樹脂層の表面に、直接コーティングして形成する。透明電極層には、ITO（インジウム・チン・オキサイド）膜などの透明電極層が使用できる。透明電極層の厚みは、通常5nm～1000nmであり、表面抵抗値は、通常100～500Ω/□、好適には200～300Ω/□である。また、光透過率は通常70%以上、好適には80%以上である。ITO膜は、通常の蒸着、スパッタリング、ペーストの塗布等のコーティング手段により形成する。また、光学層の表面に透明電極層を形成した後、透明電極層と透明基材樹脂層とを積層することでもできる。

【0043】導電性反射層は、第2ポリマー層の表面に形成された集電面上に形成される。通常は、光学層（第2ポリマー層）と直接接する様に配置される。導電性反射層は、アルミニウム、銀、クロム等の金属材料；ITO膜等の透明導電膜；が使用できる。金属材料は、たとえば、蒸着膜、スパッタ膜、または金めっきなどである。導電性反射層の厚みは、通常5nm～100nmである。また、反射層が導電性を有しなくてもよい場合、反射層の材料として、誘電反射体（クライオライト、ZnS等）が使用できる。なお、導電性反射層がE1発光層の背面電極として機能するに、この反射層は、実質的に連続した層であるのが好ましい。

#### 【0044】再帰性反射シートの使用方法

本発明の再帰性反射シートは、たとえば、標識基板に貼り付け、再帰反射性の標識を形成するために用いることができる。白色発光する光学層を有する再帰性反射シートを使用した場合、反射シートの表面に設けられた標識表示の下地の白色度が高められる。これにより、昼夜における視認性が実質的に同じになり、また、E1発光、未発光にかかわらず、夜間の視認性も実質的に差が生じない。さらに、透明インクにより形成された標識表示の美観も良好にできる。

【0045】E1型再帰性反射シートの発光は、通常、透明電極層と導電性反射層との両方に設けられた2つの端子に、電源を接続し、素子に電圧を印加して行う。たとえば、乾電池、蓄電池、太陽電池等の電池を利用したり、送電線から供給される交流電流を、インバータ（高圧や周波数の大きさを変えたり、交流一直流間の変換を行う装置）を介して発光層に供給する。交流周波数は、通常50～1000Hzの範囲である。また、印加電圧は、通常3～300Vの範囲である。

#### 【0046】

##### 【実施例】（実施例1）

#### 再帰性反射シートの形成

透明電極層つきポリエチレテラフタレート（PET）フィルム（尾池工業（株）社製（商品名）テトライトTCF・KPC300-75（A））の透明電極層の上

に、以下の手順により、光学層、および導電性反射層をこの順に、各層が密着する様にし積層して、E1型再帰性反射シートを完成させた。なお、透明電極層は、ITO（インジウム・錫・オキサイド）からなり、厚さは50nm、表面抵抗値は250Ω/□であった。

【0047】まず、高誘電率ポリマー（3M社製のテトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレンフッ化ビニリデン重合体（品番：THV200P）；誘電率：8（1kHz）、光透過率：96%）と、酢酸エチルとを混合し、ホモミキサーを用いて均一に溶解させて、第1ポリマー層形成用塗料を調製した。塗料の固形分は約25重量%であった。

【0048】上記PETフィルムのITO層の上に、この塗料をナイフコーターを用いて塗布し、塗布直後に、光学粒子とガラスビーズとを、密着は52：48の割合で含有する光学粒子を実質的に単層状に散布し、粒子が直径の約50%が埋没する様に設けさせた後、塗料を、約65℃で約1分間乾燥した。第1ポリマー層と光学粒子層とを合わせた乾燥後の厚さは、40μmであった。光学粒子は、オスラム・シルバニア（株）社製のZnS系の光学粒子（品番：S-728（平均粒径は約23μm））であった。また、ガラスビーズの粒子径は約53μm、屈折率は約2.3であった。

【0049】続いて、前述の第1ポリマー形成用塗料と同じ組成の第2ポリマー層形成用塗料を、光学粒子層を被覆する様に塗布し、約65℃で約1分間乾燥させた。第2ポリマー層を形成した。これにより、上記ガラスビーズの焦点曲面上に大略沿って配置された表面を有する第2ポリマー層（2）が形成できた。また、第1ポリマー層、光学粒子層および第2ポリマー層からなる光学層は、いずれの層とどの層の界面にも気泡が実質的に存在しない様な密着構造を有していた。光学層全体の乾燥後の厚さは45μmであった。

【0050】最後に、第2ポリマー層の表面（ガラスビーズの焦点曲面上）に、真空蒸着法を用いてアルミニウムからなる導電性反射層を構築し、本例の再帰性反射シートを形成した。なお、ここで用いた真空蒸着装置は、ULVAC（株）社製（形番：EBV-6DA）であり、チャンバー内圧力1.0<sup>-7</sup>Torr以下、蒸着時間5秒間の条件で行った。

#### 【0051】再帰性反射シートの発光

本例の反射シート（平均寸法1000mm×1000mmの正方形に切断したもの）の透明電極層および導電性反射層にそれぞれ端子を設け、電源装置（電気電子工業（株）社製（PCR500L））を接続して、a）100V、400Hz、およびb）120V、600Hzの2つの条件にて、交流電圧を印加したところ、発光面全面に亘って均一に明るく発光した。また、この時の輝度（自発光強度）を測定した。結果を表1に示す。自発光強度は、反射シートを暗箱内に設置し、トップフィルム

の表面から1m垂直方向に離れた点における発光輝度を、ミノルタ(株)社製の輝度計「LS110」を用いて測定した値である。

#### 【0052】再帰性反射輝度の測定

本例の反射シートのEL素子未点灯時の反射輝度を、GAMMA SCIENTIFIC(株)社製の測定装置「モデル920」を使用して測定した。結果を表1に示す。本例の反射シートは、十分に高い再帰性反射輝度が得られることが分かった。

【0053】(比較例1)蛍光体粒子だけからなる光学粒子を用いた以外は、実施例1と同様にして本例の再帰性反射シートを作製した。この反射シートの発光輝度および反射度を測定した結果を表1に示す。

【0054】

\*【表1】

	発光輝度 (cd・m <sup>-2</sup> )		再帰性反射輝度 120°/600lx (cd・lux <sup>-1</sup> ・m <sup>-2</sup> )
	100V/400Hz	120V/600Hz	
実施例1	42.5	72.7	6.8
比較例1	52.2	105.7	0

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の自発光型再帰性反射シートの断面図。

【符号の説明】

1：透明基材、2：光学層、3：反射層、11：透明基材の主要面、21：第1透明ポリマー層、22：第2透明ポリマー層、23：光学粒子の層、G：透明ビーズ、L：発光粒子。

【図1】

